

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
18 août 2005 (18.08.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/075368 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C03C 1/10,  
3/087

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2005/050048

(22) Date de dépôt international :  
27 janvier 2005 (27.01.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
0400922 30 janvier 2004 (30.01.2004) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : SAINT-  
GOBAIN EMBALLAGE [FR/FR]; 18 Avenue d'Alsace,  
F-92400 COURBEVOIE (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAQUIN,  
Bertrand [FR/FR]; 5, RUE DE LA SAÏDA, F-75015  
PARIS (FR). FOSSE, Lucien [FR/FR]; 17 Le Clos,  
F-76260 ETALONDES (FR).

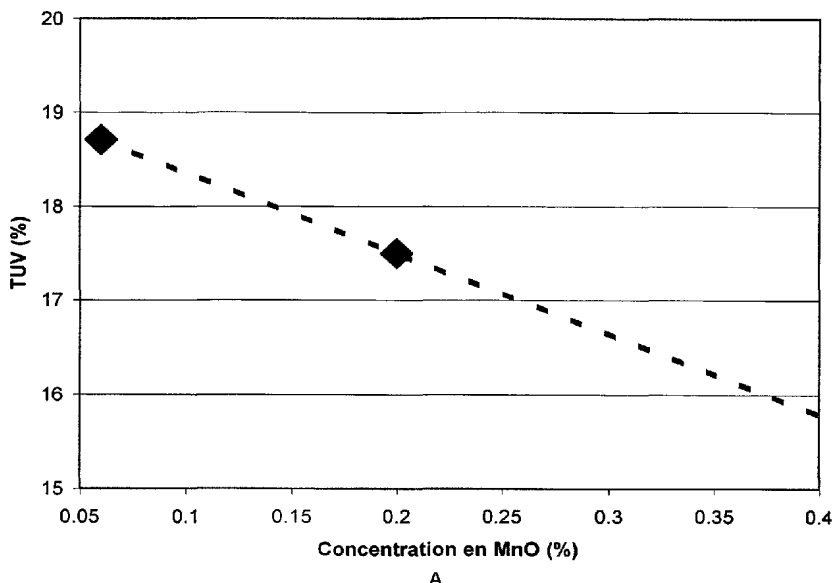
(74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39  
Quai Lucien Lefranc, F-93300 AUBERVILLIERS (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: SILICO-SODO-CALCIC GLASS COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE



A...MNO CONCENTRATION (%)

(57) Abstract: The invention concerns a light green silico-sodocalcic glass composition absorbing ultraviolet rays, comprising absorbent optical agents whereof the content varies within the following weight ranges: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (total iron) 0.01 A 0.15 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (total vanadium) 0.11 A 0.40 % MnO (total manganese) 0.05 A 0.40 % and exhibiting for a thickness of 3 mm an ultraviolet transmission not more than 40 % and chromatic coordinates (a\*, b\*) ranging between -3 and 3. The invention also concerns the flat or hollow glass article obtained from said composition.

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/075368 A1



(84) **États désignés** (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.*

(57) **Abrége :** L'invention se rapporte à une composition de verre clair de type silico-sodo-calcique absorbant les rayonnements ultraviolets, qui comprend les agents absorbants optiques ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (fer total) 0,01 à 0,15%  $\text{V}_2\text{O}_5$  (vanadium total) 0,11 à 0,40%  $\text{MnO}$  (manganèse total) 0,05 à 0,40% et qui présente pour une épaisseur de 3mm une transmission ultraviolette inférieure ou égale à 40% et des coordonnées chromatiques ( $a^*$ ,  $b^*$ ) comprises entre -3 et 3. Elle concerne également l'objet en verre creux ou plat, obtenu à partir de la composition précitée.

## COMPOSITION DE VERRE SILICO-SODO-CALCIQUE

La présente invention se rapporte à une composition de verre silico-sodo-calci-  
calci-  
5 se présentant sous la forme de feuilles de verre plat, ladite composition conférant  
à ces dits objets des propriétés de faible transmission du rayonnement ultraviolet,  
de forte transmission du rayonnement visible, et de coloration neutre.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à une telle application, l'invention sera plus  
particulièrement décrite en référence à des applications dans le domaine des  
10 objets en verre creux tels que des bouteilles, des flacons ou encore des pots.

Les rayonnements ultraviolets (UV), en particulier solaires, peuvent interagir  
avec de nombreux liquides en dégradant parfois leur qualité. C'est par exemple le  
cas de certains liquides alimentaires, parmi lesquels certains vins, les spiritueux,  
la bière, ou l'huile d'olive, dont la couleur et le goût peuvent être altérés, ou encore  
15 de certains parfums, dont l'odeur peut être modifiée. Il y a donc un réel besoin,  
aussi bien dans l'industrie agro-alimentaire que cosmétique, de contenants en  
verre capables d'absorber la plus grande partie des rayonnements ultraviolets.

Des récipients en verre répondant à cette contrainte sont extrêmement  
courants, mais ils présentent en général de fortes colorations. Le vin ou la bière  
20 sont par exemple souvent conditionnés dans des bouteilles de teinte ambre ou  
verte, ces colorations étant obtenues par l'ajout de colorants tels que l'oxyde de  
chrome ou les sulfures d'éléments de transition, tels que les sulfures de fer. Ces  
récipients teintés présentent toutefois l'inconvénient de masquer la coloration du  
liquide qu'ils contiennent.

25 Dans certains cas, il peut être souhaitable, principalement pour des raisons  
esthétiques, de pouvoir pleinement apprécier la coloration du contenu, et donc de  
disposer de contenants présentant tout à la fois une transmission lumineuse  
élevée et une teinte neutre.

Des solutions destinées à résoudre ce problème technique sont décrites,  
30 qui consistent en général à ajouter à une composition de verre des oxydes  
absorbant préférentiellement les radiations ultraviolettes, tels que l'oxyde de  
cérium, ou encore l'oxyde de vanadium.

La publication US 6 407 021 décrit ainsi des récipients en verre dont la composition comprend de 0,2 à 1% en masse d'oxyde de cérium exprimé sous forme  $\text{CeO}_2$ , et de 0,01 à 0,08% d'oxyde de manganèse, exprimé sous forme  $\text{MnO}_2$ . Ce dernier oxyde est ajouté afin de compenser la teinte jaune-verte due à l'oxyde de fer contenu dans la composition à hauteur d'au moins 0,01%.

La demande JP 11-278863 décrit également l'utilisation de l'oxyde de cérium, dans des teneurs massiques comprises entre 0,1 et 1%, ainsi que de l'oxyde de cobalt, et optionnellement du sélénium, l'ajout de ces deux derniers éléments ayant encore pour but de « décolorer » le verre, c'est-à-dire de compenser la teinte jaune apportée par le cérium.

Le principal inconvénient de l'oxyde de cérium est sa relativement faible efficacité à absorber les rayonnements ultraviolets, ce qui contraint à utiliser des teneurs souvent supérieures à 0,5% en masse. En outre, il est connu de l'homme du métier que le cérium, seul ou en association avec certains éléments comme l'oxyde de vanadium, confère des propriétés de « solarisation » au verre, ce terme désignant des modifications de teinte subies par le verre lorsqu'il est soumis à des rayonnements énergétiques tels que les rayonnements ultraviolets.

L'oxyde de vanadium est un substitut intéressant à l'oxyde de cérium, car son pouvoir d'absorption des rayonnements UV est beaucoup plus intense que celui présenté par l'oxyde de cérium. Il peut toutefois présenter une coloration verte indésirable, ce qui impose l'ajout d'oxydes « décolorants ».

La demande WO 00/35819 décrit l'usage d'oxyde de vanadium et d'oxyde de phosphore, la teneur en oxyde de vanadium étant inférieure à 0,3% exprimée en pourcentage pondéral.

Dans la demande WO 02/066388 sont présentées des compositions contenant de faibles quantités d'oxydes de vanadium et de manganèse, respectivement comprises entre 0,04 et 0,10% et entre 0,04 et 0,13%, le rapport  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MnO}$  étant compris entre 0,6 et 1,7. Toutefois, et même si l'oxyde de manganèse est décrit comme jouant un rôle décolorant, notamment par le biais de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ , les verres exemplifiés dans ce document présentent des longueurs d'ondes dominantes élevées, généralement de l'ordre de 560 à 570nm, témoignant d'une teinte légèrement jaune ou ambre. L'absorption des ultraviolets par les verres décrits dans les exemples est caractérisée par une transmission à la longueur d'ondes 330nm comprise entre 1 et 7%.

La demande JP-A-52-47812 décrit également des verres comprenant de faibles quantités d'oxyde de vanadium et d'oxyde de manganèse, mais considère comme nécessaire l'ajout d'oxyde de cérium (à hauteur d'au moins 0,15%) et de sélénium (au moins 0,004%, soit 40ppm, ce qui pour cet élément colorant est une teneur élevée).

La présente invention a pour but de proposer une composition de verre silico-sodo-calcique pouvant être utilisée pour former des objets en verre creux possédant une faible transmission ultraviolette, une forte transmission dans les longueurs d'onde visibles, et une teinte neutre, afin de visualiser parfaitement l'aspect de leur contenu tout en protégeant les caractéristiques organoleptiques de ce dernier.

Ces buts sont atteints selon la présente invention par la composition de verre qui comprend les agents absorbants optiques suivants dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

15	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (fer total)	0,01 à 0,15%,
	$\text{V}_2\text{O}_5$	0,11 à 0,40%,
	MnO	0,05 à 0,40%,

les verres présentant ladite composition étant en outre caractérisés, pour une épaisseur de 3mm, par une transmission ultraviolette (TUV) inférieure à 40% et une couleur neutre définie par les coordonnées colorimétrique  $a^*$  et  $b^*$  comprises chacune entre -3 et +3.

$\text{V}_2\text{O}_5$  et MnO représentent respectivement les teneurs totales en oxyde de vanadium et de manganèse.

La transmission ultraviolette (TUV) des verres selon l'invention est calculée pour une épaisseur de 3mm, à partir d'un spectre expérimental mesuré, en utilisant la distribution spectrale solaire définie par Parry Moon (J. Franklin Institute, volume 230, pp 583-617, 1940) pour une masse d'air 2 et dans la plage de longueurs d'ondes allant de 295 à 380nm.

La TUV des verres selon l'invention est de préférence inférieure ou égale à 30% notamment inférieure ou égale à 25%, voire à 20%.

Les verres entrant dans le cadre de la présente invention sont des verres de teinte neutre c'est-à-dire qui présentent une courbe de transmission qui ne varie pratiquement pas en fonction de la longueur d'onde visible.

Dans le système C.I.E. (Commission Internationale de l'Eclairage), les  
5 corps idéalement neutres (ou gris) ne possèdent pas de longueur d'onde dominante et leur pureté d'excitation est nulle. Par extension, il est généralement admis comme gris tout corps dont la courbe est relativement plate dans le domaine visible mais qui présente néanmoins des bandes d'absorption faibles permettant de définir une longueur d'onde dominante et une pureté faible mais  
10 non nulle.

Les verres conformes à l'invention sont définis par la suite par leurs coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$  calculées à partir d'un spectre expérimental pour des échantillons de verre de 3mm d'épaisseur, en prenant en référence l'illuminant standard C et l'observateur de référence « CIE 1931 », tous  
15 deux définis par la C.I.E. En utilisant cette notation, un corps présentant une coloration neutre est caractérisé par un couple de paramètres ( $a^*$ ,  $b^*$ ) proche de (0,0). Les verres selon l'invention sont définis comme suit :

$a^*$  varie de -3 à +3

$b^*$  varie de -3 à +3

20 Des verres présentant une neutralité encore plus grande sont caractérisés de manière préférée par une valeur de  $a^*$  de préférence comprise entre -2 et +2, notamment entre -1 et +1, et une valeur de  $b^*$  de préférence comprise entre 0 et +3. Des valeurs de  $b^*$  légèrement positives correspondent en effet à des verres présentant une légère coloration jaune, laquelle assure un meilleur rendu des  
25 couleurs qu'une coloration bleutée caractérisée par des valeurs de  $b^*$  négatives.

L'utilisation des agents absorbants optiques précités dans les limites de l'invention permet de conférer les propriétés recherchée et aussi d'ajuster au mieux les propriétés optiques et énergétiques du verre.

L'action des agents absorbants pris individuellement est en général bien  
30 décrite dans la littérature.

La présence de fer dans une composition de verre peut résulter des matières premières, en tant qu'impuretés, ou d'un ajout délibéré visant à colorer le verre. Il est connu que le fer existe dans la structure du verre sous la forme d'ions

ferriques ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ). La présence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  confère au verre une légère coloration jaune et permet d'absorber les radiations ultraviolettes. La présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  donne au verre une coloration bleu-vert plus prononcée et induit une absorption du rayonnement infrarouge. L'augmentation de la teneur en fer sous ses deux formes accentue l'absorption des radiations aux extrémités du spectre visible, cet effet se faisant au détriment de la transmission lumineuse.

Dans la présente invention, la teneur en fer total dans la composition est comprise entre 0,01 et 0,15%, de préférence entre 0,02 et 0,10%. Une teneur en fer inférieure à 0,01% nécessite d'avoir des matières premières ayant un degré de pureté élevé qui se traduit par un coût du verre bien trop important pour un usage en tant que bouteille ou flacon. Au-delà de 0,15% en fer, la composition de verre présente une transmission trop faible dans le domaine du visible et une teinte verte trop prononcée..

L'oxyde de vanadium existe sous trois degrés d'oxydation dans le verre. L'ion  $\text{V}^{5+}$  est responsable de l'absorption des rayonnements ultraviolets, tandis que les ions  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{3+}$  confèrent une coloration verte indésirable. Dans le cadre de la présente invention, et afin d'obtenir les valeurs de transmission UV désirées, la teneur totale en oxyde de vanadium exprimé sous forme  $\text{V}_2\text{O}_5$  est impérativement supérieure ou égale à 0,11%, de préférence supérieure ou égale à 0,13%, voire 0,15% ou 0,16%, notamment supérieure ou égale à 0,20%, et de manière encore plus préférée supérieure ou égale à 0,25%. Pour des raisons essentiellement liées au coût élevé de l'oxyde de vanadium, la teneur en ce dernier est de préférence inférieure à 0,40%, notamment à 0,30% et même à 0,28%. Des teneurs en oxyde de vanadium comprises entre 0,11 et 0,17% permettent généralement d'obtenir des verres présentant une TUV de l'ordre de 20 à 40%, tandis que des quantités supérieures ou égales à 0,17%, voire à 0,19% sont souvent nécessaires pour assurer une TUV inférieure à 20%. Une teneur en oxyde de vanadium comprise entre 0,19 et 0,22% paraît dans ce cas particulièrement adaptée.

L'oxyde de manganèse existe dans le verre sous les formes oxydée ( $\text{Mn}^{3+}$ ) et réduite ( $\text{Mn}^{2+}$ ). Tandis que la forme réduite ne produit qu'une très faible coloration, les ions  $\text{Mn}^{3+}$  confèrent au verre qui les contient une intense coloration rose ou violette. Comme il est bien connu de l'homme du métier, cette forme est particulièrement utile pour compenser la teinte verte attribuable à l'oxyde de fer et, dans le cas de la présente invention, à l'oxyde de vanadium. Les inventeurs ont

- néanmoins mis en évidence un effet bénéfique supplémentaire et inattendu de l'oxyde de manganèse sur la transmission UV, lorsqu'il est utilisé en combinaison avec l'oxyde de vanadium. Il a été découvert que l'ajout d'oxyde de manganèse permet de diminuer la teneur en oxyde de vanadium nécessaire pour atteindre
- 5 une TUV donnée, ou encore de diminuer la TUV d'un verre contenant une quantité d'oxyde de vanadium donnée. De ce fait, les verres selon l'invention contiennent des teneurs en MnO (représentant la teneur totale en oxyde de manganèse) supérieures ou égales à 0,05%, de préférence supérieures ou égales à 0,09%, voire 0,10%, et de manière encore plus préférée, supérieures ou égales à 0,13%.
- 10 Pour les raisons évoquées ci-dessous, les teneurs en MnO sont parfois avantageusement supérieures à 0,15%, notamment à 0,18%, et même à 0,20%. Pour éviter l'apparition d'une coloration rose ou violette indésirable, la teneur en MnO est maintenue inférieure ou égale à 0,40%, de préférence inférieure ou égale à 0,25%, voire à 0,22%.
- 15 Les inventeurs ont également découvert que la proportion optimisée de MnO à introduire relativement à la quantité d'oxyde de vanadium pour atteindre une coloration neutre variait selon le procédé employé pour l'ajout des absorbants optiques, et notamment selon la température de ce procédé. Lorsque l'ajout des oxydes de vanadium et de manganèse ou de l'oxyde de manganèse seul se
- 20 réalise dans le four de fusion par le procédé de « coloration en bassin », habituellement dans une gamme de température allant de 1400°C à 1500°C, le rapport R1, défini par la teneur pondérale en oxyde de manganèse rapportée à la teneur pondérale en oxyde de vanadium, est choisi préférentiellement entre 1,2 et 1,8, notamment supérieur ou égal à 1,5. Lorsque l'ajout de ces oxydes ou de
- 25 l'oxyde de manganèse seul est réalisé dans un canal (ou « feeder ») assurant le transport du verre du four aux dispositifs de formage, habituellement à des températures de l'ordre de 1200°C à 1300°C, ce rapport R1 est choisi préférentiellement supérieur ou égal à 0,5, voire à 0,8 et inférieur ou égal à 1,2, voire à 1,0. Spécialement dans le cas d'un ajout en canal des oxydes de
- 30 manganèse et de vanadium ou de l'oxyde de manganèse seul, une association d'une teneur en oxyde de vanadium comprise entre 0,19 et 0,22% et d'une teneur en oxyde de manganèse comprise entre 0,13 et 0,18% est particulièrement préférée. D'une manière générale, et quel que soit le mode d'introduction des oxydes de manganèse et de vanadium, le rapport R1 doit être augmenté si le



verre présente une valeur de  $a^*$  trop basse, et diminué si le verre présente une valeur de  $a^*$  trop élevée.

L'oxyde de cobalt produit une coloration bleue intense et entraîne aussi une diminution de la transmission lumineuse. Son rôle dans la présente invention est de compenser une éventuelle composante jaune conférée par une teneur excessive en ion  $Mn^{3+}$ . La quantité doit donc être parfaitement contrôlée pour rendre la transmission lumineuse et la coloration compatibles avec l'usage auquel on destine le verre. Conformément à l'invention, la teneur en oxyde de cobalt est de préférence inférieure ou égale à 0,0025%, de préférence inférieure ou égale à 0,0020%, voire inférieure ou égale à 0,0015% et même à 0,0010%. Au-delà de 0,0025 %, la transmission lumineuse du verre devient en effet trop faible, et la teinte trop bleue.

Dans le cadre de la présente invention, une composition particulièrement préférée, en particulier lorsque les oxydes de vanadium et de manganèse sont introduits en bassin, comprend les agents absorbants optiques suivants dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

	$Fe_2O_3$	0,02 à 0,08 %
	$V_2O_5$	0,16 à 0,25%
	MnO	0,20 à 0,30%
20	CoO	0 à 0,0020% <sup>max</sup>

Une autre mode de réalisation préféré, en particulier lorsque les oxydes de vanadium et de manganèse ou l'oxyde de manganèse seul sont ajoutés en canal, consiste à choisir les gammes de compositions suivantes :

	$Fe_2O_3$	0,02 à 0,08 %
25	$V_2O_5$	0,19 à 0,22%
	MnO	0,13 à 0,18%
	CoO	0 à 0,0010%

En règle générale, il est difficile de prévoir les propriétés optiques et énergétiques d'un verre lorsque celui-ci contient plusieurs agents absorbants optiques. Ces propriétés résultent en effet d'une interaction complexe entre les différents agents dont le comportement est en outre lié à leur état d'oxydation. Cela est particulièrement le cas pour les compositions selon l'invention, lesquelles contiennent au moins trois oxydes existant sous plusieurs valences.

Dans la présente invention, le choix des absorbants optiques, de leur teneur et de leur état d'oxydoréduction est déterminant pour l'obtention des propriétés optiques requises.

Notamment, le rédox, défini par le rapport de la teneur molaire en oxyde ferreux (exprimé en FeO) à la teneur molaire en fer total (exprimé en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), est inférieur à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,1.

Le rédox est généralement contrôlé à l'aide d'agents oxydants tels que le sulfate de sodium, et d'agents réducteurs tels que du coke, dont les teneurs relatives sont ajustées pour obtenir le rédox souhaité. Les formes oxydées du vanadium et du manganèse peuvent également jouer un rôle d'oxydant vis-à-vis de l'oxyde de fer, ce qui rend la prévision des propriétés optiques d'un verre résultant d'un mélange donné particulièrement complexe, voire impossible.

La composition selon l'invention permet d'obtenir un verre possédant de préférence une transmission lumineuse globale TL<sub>C</sub>, calculée pour une épaisseur de 3 mm à partir d'un spectre expérimental, en prenant en référence l'illuminant standard C et l'observateur de référence « CIE 1931 », supérieure ou égale à 70%, notamment supérieure ou égale à 80%, ce qui permet d'obtenir l'effet de transparence souhaité.

L'expression silico-sodo-calcique est ici utilisée dans le sens large et concerne toute composition de verre constituée d'une matrice verrière qui comprend les constituants suivants (en pourcentage en poids).

	SiO <sub>2</sub>	64 - 75 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5 %
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 5 %
25	CaO	5 - 15 %
	MgO	0 - 10 %
	Na <sub>2</sub> O	10 - 18 %
	K <sub>2</sub> O	0 - 5 %
	BaO	0 - 5 %

On convient ici que la composition de verre silico-sodo-calcique peut comprendre, outre les impuretés inévitables contenues notamment dans les matières premières, une faible proportion (jusqu'à 1 %) d'autres constituants, par exemple des agents aidant à la fusion ou l'affinage du verre (SO<sub>3</sub>, Cl, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou provenant d'un ajout éventuel de calcin recyclé dans le mélange vitrifiable.

5 Dans les verres selon l'invention, la silice est généralement maintenue dans des limites étroites pour les raisons suivantes. Au-dessus de 75 %, la viscosité du verre et son aptitude à la dévitrification augmentent fortement ce qui rend plus difficile sa fusion et sa coulée sur le bain d'étain fondu. Au-dessous de 64 %, la résistance hydrolytique du verre décroît rapidement et la transmission dans le visible diminue également.

10 L'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> joue un rôle particulièrement important sur la résistance hydrolytique du verre. Lorsque le verre selon l'invention est destiné à former des corps creux contenant des liquides, la teneur en alumine est de préférence supérieure ou égale à 1%.

15 Les oxydes alcalins Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O facilitent la fusion du verre et permettent d'ajuster sa viscosité aux températures élevées afin de le maintenir proche de celle d'un verre standard. K<sub>2</sub>O peut être utilisé jusqu'à 5 % car au-delà se pose le problème du coût élevé de la composition. Par ailleurs, l'augmentation du pourcentage de K<sub>2</sub>O ne peut se faire, pour l'essentiel, qu'au détriment de Na<sub>2</sub>O ce qui contribue à augmenter la viscosité. La somme des teneurs en Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O, exprimées en pourcentages pondéraux, est de préférence égale ou supérieure à 20 % et avantageusement inférieure à 20 %. Si la somme de ces teneurs est supérieure à 20 % ou si la teneur en Na<sub>2</sub>O est supérieure à 18 %, la résistance hydrolytique est fortement réduite.

Les oxydes alcalino-terreux permettent d'adapter la viscosité du verre aux conditions d'élaboration.

25 MgO peut être utilisé jusqu'à 10 % environ et sa suppression peut être compensée, au moins en partie, par une augmentation de la teneur en Na<sub>2</sub>O et/ou SiO<sub>2</sub>. De préférence, la teneur en MgO est inférieure à 5 % et de manière particulièrement avantageuse est inférieure à 2 % ce qui a pour effet d'augmenter la capacité d'absorption dans l'infrarouge sans nuire à la transmission dans le visible. De faibles teneurs en MgO permettent en outre de diminuer le nombre de matières premières nécessaires à la fusion du verre.

BaO permet d'augmenter la transmission lumineuse et il peut être ajouté dans la composition dans une teneur inférieure à 5 %.

BaO a une influence beaucoup plus faible que CaO et MgO sur la viscosité du verre et l'augmentation de sa teneur se fait essentiellement au détriment des oxydes alcalins, de MgO et surtout de CaO. Toute augmentation de BaO contribue à augmenter la viscosité du verre aux basses températures. De manière préférée, les verres selon l'invention sont exempts de BaO.

Outre le respect des limites définies précédemment pour la variation de la teneur de chaque oxyde alcalino-terreux, il est préférable pour obtenir les propriétés de transmission recherchées de limiter la somme des pourcentages pondéraux de MgO, CaO et BaO à une valeur égale ou inférieure à 15 %.

La composition selon l'invention peut en outre comprendre des additifs, par exemple des agents absorbants dans certaines régions spectrales, tels que des oxydes d'éléments de transition (tels que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ...), ou des oxydes de terres rares (tels que  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ...), ou encore des agents colorants à l'état élémentaire (Se, Ag, Cu,...). La teneur en de tels additifs est inférieure à 2%, et de préférence inférieure à 1%, et même à 0,5%, voire nulle (à l'exception d'impuretés inévitables). De manière particulièrement préférée, les verres selon l'invention ne contiennent pas d'oxydes de terres rares, et notamment pas d'oxyde de néodyme, lequel est extrêmement coûteux, et/ou pas d'oxyde de cérium, qui peut provoquer dans les verres pauvres en fer un phénomène de solarisation, le verre devenant brun sous l'effet de rayonnements énergétiques tels que le rayonnement UV. La teneur en sélénium est également avantageusement nulle, cet oxyde ayant une forte tendance à se volatiliser pendant la fusion du verre, nécessitant des équipements de dépollution coûteux.

La composition de verre conforme à l'invention est apte à être fondue dans les conditions de production du verre destiné au formage de corps creux ou plats par les techniques de pressage, de soufflage, de moulage, ou encore d'étirage, de laminage ou de flottage. La fusion a généralement lieu dans des fours à flamme, éventuellement pourvus d'électrodes assurant le chauffage du verre dans la masse par passage du courant électrique entre les deux électrodes. Pour faciliter la fusion, et notamment rendre celle-ci mécaniquement intéressante, la composition de verre présente avantageusement une température correspondant à une viscosité  $\eta$  telle que  $\log \eta = 2$  qui est inférieure à 1500°C. De préférence

encore, la température correspondant à la viscosité  $\eta$  telle que  $\log \eta = 3,5$  (notée  $T(\log \eta = 3,5)$ ) et la température au liquidus (notée  $T_{liq}$ ) satisfont la relation :

$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 20^{\circ}\text{C}$$

et mieux encore :

5 
$$T(\log \eta = 3,5) - T_{liq} > 50^{\circ}\text{C}$$

L'ajout des oxydes absorbants optiques peut être effectué dans le four (on parle alors de « coloration en bassin ») ou dans les canaux transportant le verre entre le four et les installations de formage (on parle alors de « coloration en feeder »). La coloration en feeder nécessite une installation particulière d'ajout et de mélange mais présente en revanche des avantages de souplesse et de réactivité particulièrement appréciés lorsque la production d'une gamme étendue de teintes et/ou de propriétés optiques particulières est requise. Dans le cas particulier de la coloration en feeder, les agents absorbants optiques sont incorporés dans des frites de verre ou des agglomérés, lesquels sont ajoutés à un verre clair pour former après homogénéisation les verres selon l'invention. On peut employer des frites différentes pour chaque oxyde ajouté, mais il peut être avantageux dans certains cas de disposer d'une fritte unique comprenant tous les agents absorbants optiques utiles. Il est souhaitable que les teneurs en oxyde de vanadium ou en oxyde de manganèse dans les frites ou les agglomérés employés soient comprises entre 15 et 25%, de manière à ne pas dépasser des taux de dilution de fritte dans le verre fondu supérieurs à 2%. Au delà, il devient en effet difficile d'homogénéiser convenablement le verre fondu tout en conservant de fortes tirées compatibles avec un faible coût économique global du procédé. Il a également été observé que le degré d'oxydation du vanadium et du manganèse au sein des frites jouait un rôle non-négligeable, sur le rédox du verre final. Des frites oxydées, donc contenant une majorité d'ions vanadium ou manganèse dans leur plus haut degré d'oxydation, permettent d'obtenir plus aisément les rédox préférés après mélange, et sont par conséquent employées préférentiellement. De même, un caractère oxydant des flammes situées au-dessus du bain de verre contenu dans le canal ou le feeder, et pouvant être obtenu par un réglage de l'apport de comburant par rapport au combustible tel que le comburant est apporté de manière sur-stœchiométrique, est préféré. Lorsque le comburant est l'oxygène ( $\text{O}_2$ ) et le combustible est du méthane ( $\text{CH}_4$ ), le rapport molaire  $\text{O}_2/\text{CH}_4$  est de

préférence supérieur ou égal à 2, notamment supérieur ou égal à 2,1, voire à 2,2. Selon un mode de réalisation préféré, seul l'oxyde de vanadium est ajouté en bassin, l'oxyde de manganèse étant quant à lui ajouté en canal, sous forme de frites ou agglomérés.

5

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée ci-après d'exemples de réalisation non limitatifs et de figures ci-jointes :

- Le tableau 1 illustre différentes compositions de verres selon l'invention ;
- 10 • Le tableau 2 illustre l'effet du rapport R1 entre la teneur pondérale en oxyde de manganèse et la teneur pondérale en oxyde de vanadium.
- La figure 1 illustre l'effet supplémentaire de l'oxyde de manganèse sur la TUV lorsqu'il est employé en combinaison avec de l'oxyde de vanadium.

15 Les exemples de compositions de verre données ci-après (tableaux 1 et 2) permettent de mieux apprécier les avantages liés à la présente invention.

Dans ces exemples, on indique les valeurs des propriétés optiques suivantes calculées sous une épaisseur de verre de 3 mm à partir de spectres expérimentaux :

- 20 - la transmission ultraviolette ( $T_{UV}$ ) calculée en utilisant la distribution spectrale solaire définie par Parry Moon (J. Franklin Institute, volume 230, pp 583-617, 1940) pour une masse d'air 2 et dans la plage de longueurs d'ondes allant de 295 à 380nm.
- le facteur de transmission lumineuse globale ( $TL_C$ ), calculé entre 380 et 780
- 25 mm, ainsi que les coordonnées chromatiques  $L^*$ ,  $a^*$  et  $b^*$ . Ces calculs sont effectués en prenant en considération l'illuminant C tel que défini par la norme ISO/CIE 10526 et l'observateur de référence colorimétrique C.I.E. 1931 tel que défini par la norme ISO/CIE 10527.

Sont également indiqués dans les tableaux 1 et 2 :

- 30 - les teneurs pondérales en oxyde de fer, de vanadium, de manganèse et de cobalt,
- lorsqu'il a été mesuré, le rédox défini comme étant le rapport molaire du FeO au fer total exprimé sous forme de  $Fe_2O_3$ . La teneur en fer total est

mesurée par fluorescence X et la teneur en FeO est mesurée par chimie utilisant la voie humide.

- Le rapport R1 égal à la teneur massique en oxyde de manganèse rapporté à la teneur massique en oxyde de vanadium.

5 Chacune des compositions figurant dans les tableaux 1 et 2 est réalisée à partir de la matrice verrière suivante, dont les teneurs sont exprimées en pourcentages pondéraux, celle-ci étant corrigée au niveau de la silice pour s'adapter à la teneur totale en agents colorants ajoutés.

10	SiO <sub>2</sub>	71,0 %
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,40 %
	CaO	12,0 %
	MgO	0,1 %
	Na <sub>2</sub> O	13,0 %
	K <sub>2</sub> O	0,35 %

15 Les compositions de verre 1 à 8 selon l'invention, décrites dans le tableau 1, ont été préparées par ajout d'oxydes absorbants optiques par un procédé de coloration en bassin. Elles illustrent l'effet important de l'oxyde de vanadium, couplé avec l'oxyde de manganèse, sur la TUV. L'exemple comparatif 1 est une composition de verre clair usuel, utilisé aussi bien en tant que verre creux ou plat.

20 Sa TUV, qui dépasse 90% est abaissée à environ 40% pour un ajout de 0,11% d'oxyde de vanadium, puis en-dessous de 20% pour des ajouts à plus fortes teneurs. Les exemples 6, 7, 8 illustrent l'effet de l'oxyde de cobalt, qui sert à régler la valeur de b\* pour obtenir, si désiré, des teintes très légèrement bleutées. On peut également noter que ces compositions, qui présentent un rapport R1 proche

25 de 1,5, sont plus neutres que les compositions 3, 4, et 5, lesquelles ont un rapport R1 proche de 1. La plus forte neutralité se caractérise notamment par des valeurs de a\* plus proches de la valeur 0. Ce point illustre l'importance du rapport R1 mise en évidence dans le cadre de la présente invention. L'exemple 1 montre que la teneur en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> des verres selon l'invention doit impérativement être supérieure ou

30 égale à 0,11% pour obtenir une transmission ultraviolette inférieure ou égale à 40%.

\* **Tableau 1**

Exemple	Comparatif 1	1	2	3	4	5	6	7	8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,02	0,04	0,09	0,09	0,06	0,06	0,02	0,06	0,06
Rédox	0,3	<0,1							
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	0,11	0,21	0,21	0,25	0,25	0,20	0,20	0,20
MnO (%)	-	0,15	0,06	0,20	0,25	0,25	0,30	0,30	0,30
CoO (%)	-	0,0011	-	-	-	0,0015	-	0,0015	0,0025
R1		1,4	0,2	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,5
TUV (%)	90,1	39,8	18,7	17,5	17,9	17,7	19,8	19,1	19,2
TL <sub>c</sub> (%)	92,1	85,9	86,7	85,3	85,9	82,4	83,7	83,3	79,8
a*	-0,2	-1,1	-2,3	-2,1	-1,0	-1,1	0,1	-0,2	-0,2
b*	0,1	0,5	2,3	2,6	2,9	0,8	2,7	1,2	-0,5



Les exemples présentés dans le tableau 2 illustrent également l'importance que peut prendre le rapport R1 sur les propriétés optiques en fonction du procédé d'ajout de matières optiquement actives.

- 5 Les deux exemples présentés (exemple comparatif 2 et exemple selon l'invention, 9) contiennent les mêmes teneurs en oxydes de vanadium, de manganèse et de cobalt, et sont caractérisées par un rapport R1 proche de 1,5, mais l'ajout de ces oxydes a été réalisé dans des conditions différentes. Tandis que ce rapport R1 est particulièrement bien adapté aux conditions d'ajout des oxydes absorbants dans le four, et permet d'obtenir un verre particulièrement neutre (exemple 9), ce même rapport est, dans ce cas précis, mal adapté aux conditions d'ajout des oxydes absorbants dans le feeder, puisque l'exemple comparatif 2 présente une coloration pourpre très prononcée caractérisée par des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  très élevées et une  $TL_c$  faible. L'exemple 10, réalisé par coloration en feeder montre au contraire qu'un rapport R1 beaucoup plus faible est bien plus adapté à ce mode de coloration.

Exemple	Comparatif 2	9	10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,04	0,09	0,05
Rédox			0
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	0,17	0,17	0,19
MnO (%)	0,25	0,25	0,14
CoO (%)	0,0010	0,0010	0,0006
R1	1,5	1,5	0,7
Coloration	Feeder	Four	Feeder
TUV (%)	19,8	20,0	20,6
TL <sub>c</sub> (%)	58,2	78,0	83,1
$a^*$	7,8	0,3	-0,2
$b^*$	3,1	1,0	2,1

**Tableau 2**

La Figure 1 présente l'effet de l'oxyde de manganèse sur la TUV de verres comprenant 0,09% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et 0,21% de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (exemples 2 et 3 selon l'invention). On peut constater l'effet intéressant de l'oxyde de manganèse en combinaison  
5 avec l'oxyde de vanadium. Cet effet bénéfique est surprenant car seul l'effet décolorant de l'oxyde de manganèse, qui repose sur une absorption dans le domaine du visible et non de l'ultraviolet, était connu de l'homme du métier.

## **REVENDICATIONS**

1. Composition de verre silico-sodo-calciq**ue**, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les agents absorbants optiques ci-après dans une teneur variant  
5 dans les limites pondérales suivantes :

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fer total)	0,01 à 0,15 %
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (vanadium total)	0,11 à 0,40%
MnO (manganèse total)	0,05 à 0,40%

10 et en ce que le verre présente pour une épaisseur de 3 mm une transmission ultraviolette TUV, mesurée entre 295 et 380nm, inférieure ou égale à 40%, et des coordonnées chromatiques (a\*, b\*) sous illuminant C comprises entre -3 et +3.

2. Composition selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la teneur en MnO est supérieure ou égale à 0,10%, notamment 0,13%.
- 15 3. Composition selon la revendication 1 ou 2, **caractérisée en ce qu'elle** contient de l'oxyde de cobalt CoO à une teneur inférieure ou égale à 0,0025%.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la teneur en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> est supérieure ou égale à 0,16%, notamment comprise entre 0,19 et 0,22%.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm une transmission ultraviolette inférieure ou égale à 20%.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm une coordonnée chromatique a\* mesurée sous illuminant C comprise entre - 2 et 2, de préférence entre -1 et 1
- 25 7. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm une coordonnée chromatique b\* mesurée sous illuminant C comprise entre 0 et 3.
- 30 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le verre présente pour une épaisseur de 3mm un facteur de transmission lumineuse sous illuminant C supérieur ou égal à 70%, de préférence supérieur ou égal à 80%.

9. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les agents colorants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

5	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (fer total)	0,02 à 0,08 %
	$\text{V}_2\text{O}_5$ (vanadium total)	0,16 à 0,25%
	MnO (manganèse total)	0,20 à 0,30%
	CoO	0 à 0,0020%

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisée en ce qu'elle** comprend les agents colorants ci-après dans une teneur variant dans les limites pondérales suivantes :

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ (fer total)	0,02 à 0,08 %
$\text{V}_2\text{O}_5$ (vanadium total)	0,19 à 0,22%
MnO (manganèse total)	0,13 à 0,18%
CoO	0 à 0,0010%

- 15 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le rédox du verre est inférieur ou égal à 0,2, de préférence inférieur ou égal à 0,1.

- 20 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** est constituée d'une matrice verrière comprenant les constituants suivants (en pourcentage en poids) :

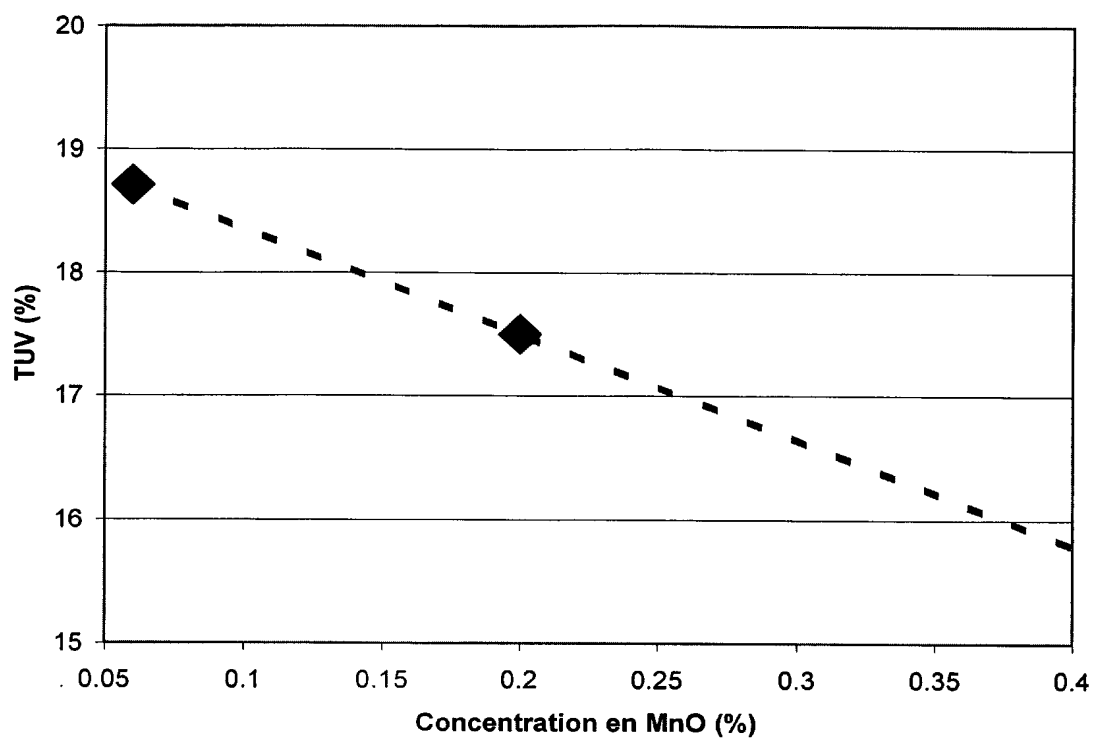
$\text{SiO}_2$	64 - 75 %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 - 5 %
$\text{B}_2\text{O}_3$	0 - 5 %
CaO	5 - 15 %
25 MgO	0 - 10 %
$\text{Na}_2\text{O}$	10 - 18 %
$\text{K}_2\text{O}$	0 - 5 %
BaO	0 - 5 %

- 30 13. Procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon la revendication 1 et caractérisée en outre par un rapport  $\text{MnO}/\text{V}_2\text{O}_5$  compris entre 1,2 et 1,8, comprenant une étape de fusion du mélange vitrifiable dans un four de fusion, ledit mélange vitrifiable apportant l'intégralité des oxydes

compris dans ladite composition, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.

- 5      **14.** Procédé de fabrication d'un verre présentant une composition selon la revendication 1 et caractérisée en outre par un rapport  $\text{MnO}/\text{V}_2\text{O}_5$  compris entre 0,5 et 1,2 comprenant une étape de fusion d'une partie du mélange vitrifiable, une étape de transport du verre fondu jusqu'au dispositif de formage, pendant laquelle on ajoute audit verre fondu des oxydes par le biais de frites de verre ou d'agglomérés, la totalité des oxydes de vanadium et de manganèse ou l'oxyde de manganèse seul étant apportés à la composition
- 10      durant cette étape, et une étape de formage dudit verre pour obtenir un objet creux ou plat.
- 15      **15.** Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** le rapport  $\text{MnO}/\text{V}_2\text{O}_5$  est compris entre 0,8 et 1,2.
- 15      **16.** Objet en verre creux formé par moulage, pressage ou soufflage, **caractérisé en ce que** sa composition chimique et ses propriétés optiques sont définies par l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 17      **17.** Feuille de verre formée par flottage sur un bain de métal fondu ou par laminage, **caractérisée en ce que** sa composition chimique et ses propriétés optiques sont définies par l'une quelconque des revendications 1 à 12.
- 20      **18.** Utilisation de l'oxyde de manganèse dans un verre contenant de l'oxyde de vanadium afin d'augmenter le pouvoir d'absorption du rayonnement ultraviolet dudit verre.

1/1

**Figure 1**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2005/050048

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C03C1/10 C03C3/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 653 385 A (ASAHI GLASS CO LTD) 17 May 1995 (1995-05-17) examples -----	1-18
X	EP 0 619 274 A (PILKINGTON PLC ; FLACHGLAS AG (DE)) 12 October 1994 (1994-10-12) example 3 -----	1-8, 12-18
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1977-37285Y XP002294762 & JP 52 047812 A (SHIN NIPPON GLASS CO LTD) 16 April 1977 (1977-04-16) abstract ----- -/--	1-8, 12-18

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 May 2005

Date of mailing of the international search report

27/05/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Reedijk, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2005/050048

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 061 659 A (CIOLEK SALLY ET AL) 29 October 1991 (1991-10-29) examples -----	1-18
A	WO 00/07952 A (FOGUENNE MARC ; GLAVERBEL (BE); COSTER DOMINIQUE (BE)) 17 February 2000 (2000-02-17) page 6, line 13 - line 15; claims 1,7,8 -----	1-18
A	WO 02/066388 A (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD ; FURUKUBO MASAKO (JP); IKUSE KAZUHITO (JP) 29 August 2002 (2002-08-29) cited in the application abstract -----	1-18



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR2005/050048

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0653385	A	17-05-1995	JP 3368953 B2	20-01-2003
			JP 7138043 A	30-05-1995
			CA 2135358 A1	13-05-1995
			DE 69402510 D1	15-05-1997
			DE 69402510 T2	17-07-1997
			EP 0653385 A1	17-05-1995
			US 5558942 A	24-09-1996
EP 0619274	A	12-10-1994	DE 4311180 C1	12-01-1995
			AT 142995 T	15-10-1996
			DE 59400657 D1	24-10-1996
			EP 0619274 A1	12-10-1994
			US 5656560 A	12-08-1997
JP 52047812	A	16-04-1977	NONE	
US 5061659	A	29-10-1991	EP 0470449 A1	12-02-1992
			JP 3103945 B2	30-10-2000
			JP 4231348 A	20-08-1992
WO 0007952	A	17-02-2000	FR 2781787 A1	04-02-2000
			AU 5271899 A	28-02-2000
			WO 0007952 A1	17-02-2000
			BR 9912872 A	08-05-2001
			CZ 20010402 A3	15-08-2001
			EP 1100755 A1	23-05-2001
			ID 27725 A	26-04-2001
			JP 2002522335 T	23-07-2002
			PL 345791 A1	02-01-2002
			US 6800575 B1	05-10-2004
WO 02066388	A	29-08-2002	JP 2002249338 A	06-09-2002
			WO 02066388 A1	29-08-2002

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050048

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C03C1/10 C03C3/087

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 653 385 A (ASAHI GLASS CO LTD) 17 mai 1995 (1995-05-17) exemples -----	1-18
X	EP 0 619 274 A (PILKINGTON PLC ; FLACHGLAS AG (DE)) 12 octobre 1994 (1994-10-12) exemple 3 -----	1-8, 12-18
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197721 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L01, AN 1977-37285Y XP002294762 & JP 52 047812 A (SHIN NIPPON GLASS CO LTD) 16 avril 1977 (1977-04-16) abrégé ----- -/--	1-8, 12-18

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

4 mai 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Reedijk, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050048

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 061 659 A (CIOLEK SALLY ET AL) 29 octobre 1991 (1991-10-29) exemples -----	1-18
A	WO 00/07952 A (FOGUENNE MARC ; GLAVERBEL (BE); COSTER DOMINIQUE (BE)) 17 février 2000 (2000-02-17) page 6, ligne 13 - ligne 15; revendications 1,7,8 -----	1-18
A	WO 02/066388 A (NIHON YAMAMURA GLASS CO LTD ; FURUKUBO MASAKO (JP); IKUSE KAZUHITO (JP) 29 août 2002 (2002-08-29) cité dans la demande abrégé -----	1-18

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2005/050048

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0653385	A	17-05-1995	JP 3368953 B2	20-01-2003
			JP 7138043 A	30-05-1995
			CA 2135358 A1	13-05-1995
			DE 69402510 D1	15-05-1997
			DE 69402510 T2	17-07-1997
			EP 0653385 A1	17-05-1995
			US 5558942 A	24-09-1996
EP 0619274	A	12-10-1994	DE 4311180 C1	12-01-1995
			AT 142995 T	15-10-1996
			DE 59400657 D1	24-10-1996
			EP 0619274 A1	12-10-1994
			US 5656560 A	12-08-1997
JP 52047812	A	16-04-1977	AUCUN	
US 5061659	A	29-10-1991	EP 0470449 A1	12-02-1992
			JP 3103945 B2	30-10-2000
			JP 4231348 A	20-08-1992
WO 0007952	A	17-02-2000	FR 2781787 A1	04-02-2000
			AU 5271899 A	28-02-2000
			WO 0007952 A1	17-02-2000
			BR 9912872 A	08-05-2001
			CZ 20010402 A3	15-08-2001
			EP 1100755 A1	23-05-2001
			ID 27725 A	26-04-2001
			JP 2002522335 T	23-07-2002
			PL 345791 A1	02-01-2002
			US 6800575 B1	05-10-2004
WO 02066388	A	29-08-2002	JP 2002249338 A	06-09-2002
			WO 02066388 A1	29-08-2002